

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324762

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

C08J 9/14

(21)Application number : 09-167824

(71)Applicant : RIBOOLE:KK

(22)Date of filing : 22.05.1997

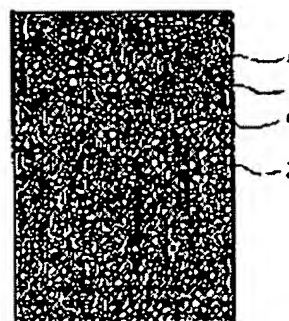
(72)Inventor : MINAGAWA MITSUO  
MINAGAWA OSAMU

## (54) HIGH-STRENGTH NONCOMBUSTIBLE PHENOL RESIN FOAM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-strength, solid and noncombustible phenol resin foam having a smooth surface and a high level of fire resistance, a low water absorption and a high physical strength.

SOLUTION: This foam is obtained by adding 400-900 pts.wt. of ceramic hollow microparticles 1 having  $\geq 600$  kgf/cm<sup>2</sup> compressive strength, 0.3-0.5 g/cm<sup>3</sup> bulk specific gravity and  $\geq 1,500^{\circ}\text{C}$  melting point, 100-250 pts.wt. of a glass powder 3 and/or a flux, 100-250 pts.wt. of aluminum hydroxide, 5-30 pts.wt. of glass fibers 4 having  $\leq 13$   $\mu\text{m}$  diameter and 3-8 mm length and some quantity of water to 100 pts.wt. of a resol type phenol resin 2, 3-10 pts.wt. of a blowing agent and 10-50 pts.wt. of a curing agent and molding and curing the resultant mixture.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is lightweight at high intensity, and can be made into high intensity noncombustible phenol resin foam excellent in adiabatic, and can be used for the wallplate of a building, roofing, flooring, a fireproof storage warehouse, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] It was only what used the ingredient of an inorganic system or a metal system for the noncombustible building board conventionally, adiabatic is low, and bad moreover, since weight was heavy, workability had also caused trouble to handling. In order that noncombustible phenol resin foam might also be developed and each-other gap might also raise the fire retardancy of phenol resin foam, non-equipments, such as a calcium silicate or a calcium carbonate, were added as a filler to the aluminum hydroxide, inorganic fibers, such as a glass fiber, were added as reinforcing materials, and reinforcement of only a facing was aimed at using the surfacer and enhancement on the strength was aimed at. In order that conventional phenol resin foam might put in a foaming agent and might make resin foam, when it mixed a glass fiber, it was not able to obtain reinforcement with difficult and sufficient distributing to homogeneity involving fiber. Since when a surfacer is used stuck on the front face or front rear face of a facing, although the impact strength on the rear face of front improved, the reinforcement as a plate did not go up enough.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since a front face was porosity, conventional noncombustible phenol resin foam was very difficult for absorptivity to apply adhesives highly and to paste up a facing. In order that phenol resin foam might serve as porosity and might make the interior contain many air bubbles by foaming of phenol resin, physical reinforcement fell. For this reason, a glass fiber etc. is mixed and the increment in strength is aimed at. this invention -- a front face -- let it be a technical problem to have smooth and advanced refractoriness and to offer the low high intensity noncombustible phenol resin foam of absorptivity which makes dense and was lightweight and was excellent in physical reinforcement.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The high intensity noncombustible phenol resin foam of this invention As opposed to the resol mold phenol resin 100 weight section A foaming agent 3 - 10 weight sections, In a curing agent 10 - 50 weight sections, by two or more compressive strength 600 kgf/cm Relative bulk density 0.3 - 0.5 g/cm<sup>3</sup>, the ceramic detailed empty capsid 100 with a melting point of 1500 degrees C or more - the 800 weight sections, They are \*\*\*\*\* and high intensity noncombustible phenol resin foam which carried out shaping hardening a little about glass powder and/or a fusing agent 100 - the 250 weight sections, an aluminum hydroxide 100 - the 250 weight sections, the glass fiber 5 whose die length is 3-8mm for the diameter of 13 micrometers or less - 30 weight sections, and water. In order to raise noncombustible ability and the firmness ability at the time of heating furthermore, it considers as a phosphoric anhydride 10 - 50 weight sections, and the high intensity noncombustible phenol resin foam that calcium fluoride 5-30 weight section addition was carried out [ foam ], and carried out shaping hardening at the above-mentioned combination.

[0005]

[Function] Since ceramic detailed hollow with high reinforcement joined and this part has fixed with phenol resin, high intensity noncombustible phenol resin foam is very lightweight, and 0.4-0.6g /of that specific gravity is set to 3 cm. Moreover, at the time of shaping, by 10 - 500 kgf/cm<sup>2</sup>, extrusion or in order to pressurize, it becomes precise, and compressive strength becomes two or more 100 kgf/cm highly [ reinforcement ].

[0006] Since the ceramic detailed empty capsid with high reinforcement existed in the form of a hollow object completely in high intensity noncombustible phenol resin foam, when between ceramic detailed empty capsids fixed by point junction, it found out that the airstream through-hole of the shape of a capillary tube countless in addition to point junction existed.

[0007] Air flows from a front face also with about two small 1 kgf/cm low pneumatic pressure by the airstream through-hole of the shape of a capillary tube spread around in the shape of [ of this countless network ] an eye. That is, the air from a front face flows not only to a rear face but to 4 rounds. Especially in the case of high temperature air, most flows from a front face to the upper part and a longitudinal direction, and, for a \*\*\*\*\* reason, whenever [ flesh-side surface temperature ] does not go up from the whole surface of high intensity noncombustible phenol resin foam. For this reason, even if a flame starts the high intensity noncombustible phenol resin foam which becomes this invention, the air of the high temperature by the flame

flows equally to the whole high intensity noncombustible phenol resin foam. Therefore, there are few rises of whenever [ flesh-side surface temperature ], and the whole acts as a heat sink.

[0008] The phenol resin used for the resol mold phenol resin foam of this invention is a thing of a resol mold which aldehydes, such as phenols, such as a phenol, cresol, a xylenol, a PARAARU kill phenol, a PARAFE nil phenol, and resorcinol, and the denaturation object and formaldehyde of those, paraform ARUDEHITO, a furfural, and an acetaldehyde, are made to react with alkaline catalysts, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, a hexamethylenetetramine, a trimethylamine, and triethylamine, and manufactures them.

[0009] The foaming agent used for manufacture of the high intensity noncombustible phenol resin foam of this invention carries out 3-10 weight section addition to the resol mold phenol resin 100 weight section with a methylene chloride, a carbonate, a pentane, a hexane, isopropanal BIRUETERU, a methylene chloride, etc. Moreover, organic acids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid and a phosphoric acid, benzenesulfonic acid, naphtholsulfonic acid, and phenolsulfonic acid, are mentioned as a curing agent used for resol mold phenol resin foam.

[0010] It is used for this invention, and especially a slack ceramic detailed empty capsid has high compressive strength as compared with conventional detailed hollow foam, and can be borne to the high stress produced in a high intensity noncombustible phenol resin foam manufacture process, and shearing force. In spite of being lightweight by furthermore carrying out pressing, it can consider as precise high intensity noncombustible phenol resin foam.

[0011] The compressive strength of a ceramic detailed empty capsid or detailed hollow foam is water pressure-proof reinforcement and a consent word, and measurement of compressive strength makes compressive strength the pressure which propagation detailed hollow foam destroys [ the pressure which pressurized detailed hollow foam underwater and was applied to water ] to detailed hollow foam.

[0012] If the high intensity noncombustible phenol resin foam which can show the outstanding engine performance does not have enough stirring / kneading process, it will not become, but it is important for especially quality high intensity noncombustible phenol resin foam with a uniform product. The stress and shearing force which join a ceramic detailed empty capsid when performing sufficient stirring and kneading to a \*\*\*\* constituent also in this invention come before and after about 400 kgf/cm<sup>2</sup>. Since there was nothing that can bear such high pressure in conventional detailed hollow foam, there was that [ no ] from which it is used as this high intensity noncombustible phenol resin foam, and sufficient engine performance is obtained. That is, it is because most breaks.

[0013] Next, an important thing is thermal conductivity when using a ceramic detailed empty capsid for high intensity noncombustible phenol resin foam. Although detailed hollow foam is based on the particle size, when the one half of the detailed hollow foam with which is generally before and after 0.1 (kcal/mhr degrees C), and it was filled up is destroyed, thermal conductivity falls to 0.2 (kcal/mhr degrees C) generally. The effectiveness which was excellent only when the perfect detailed hollow foam which is not destroyed was used is acquired. the ceramic detailed empty capsid used for this invention is markedly boiled as compared with the milt balun which is conventional detailed hollow foam, glass balun, silica balun, fly ash balun, etc., its compressive strength is high, and the ceramic detailed empty capsid of high intensity noncombustible phenol resin foam is perfect 100% -- it is spherical. The compressive strength of conventional detailed hollow foam is 80 - 300 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0014] The melting point of the ceramic detailed empty capsid used for this invention is 1500 degrees C or more. Although a ceramic detailed empty capsid naturally originates in the quality of the material, more generally in the thing which has the high melting point, compressive strength also becomes high. If compressive strength is made into two or more 600 kgf/cm, the melting point will become 1500 degrees C or more.

[0015] The ceramic detailed empty capsid used in this invention by the above carries out foaming generation of 50 - 60% of silicas, 40 - 45% of aluminas, and the other ceramic constituents that consist of 1.5 - 2.5%, and the physical properties are constituted only from the perfect empty capsid by compressive strength 700 kgf/cm<sup>2</sup>, the melting point of 1600 degrees C, relative bulk density 0.3 - 0.5 g/cm<sup>3</sup>, and thermal conductivity 0.1 (kcal/mhr degrees C). The thing of the range of 5-350 micrometers is used for the particle size of a ceramic detailed empty capsid, and grain refining mixes and uses the details 20 weight section, the inside eye 20 weight section, and the coarse mesh 30 weight section as 5-75 micrometers of details, 75-150 micrometers of inside eyes, and 150-350 micrometers of coarse meshes. A thing that that [ relative bulk density's ] of the fine potato of grain size is heavy and rude becomes light. For this reason, although the range of relative bulk density is 0.3 - 0.5 g/cm<sup>3</sup>, what carried out grain refining is before and after 0.36 g/cm<sup>3</sup>.

[0016] To the resol mold phenol resin 100 weight section, a foaming agent 3 - 10 weight sections, and a curing agent are 10 - 50 weight sections, and the ceramic detailed empty capsid added to this is taken as the 400 - 900 weight section. It is because the refractoriness as high intensity noncombustible phenol resin foam and adiathermic cannot be discovered enough in below the 400 weight sections and a strong fall becomes large above the 900 weight sections. The amount of a ceramic detailed empty capsid can be adjusted with the necessary physical reinforcement of high intensity noncombustible phenol resin foam, specific gravity, etc.

[0017] As for the glass powder used for this invention, what used the soda lime glass of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> system as powder with the silic acid salt glass in oxide glass is the optimal. To this glass powder, a feldspar, long welded pyroclastic rock, a magnesium carbonate, phosphoric-acid lime, lead oxide, boric acid, sodium carbonate, sodium nitrate, a zinc oxide, etc. add any one sort or two sorts or more as a fusing agent. Moreover, only a fusing agent may carry out use addition only of the glass powder independently. The range of 5-100 micrometers is suitable for the particle size of glass powder and a fusing agent, and effectiveness is demonstrated as a binding material which raises refractoriness when high intensity

noncombustible phenol resin foam is heated. The addition of glass powder and/or a fusing agent is the 100 - 250 weight section to the resol mold phenol resin 100 weight section. It is because the effectiveness as a binding material which shows refractoriness below in the 100 weight sections cannot be demonstrated but a fall on the strength is shown above the 250 weight sections.

[0018] Since an aluminum hydroxide loses water easily and turns into an aluminum oxide by being heated, it is effective in order to raise the incombustibility of high intensity noncombustible phenol resin foam, and refractoriness. That whose grain size moisture regain is 99% of 100micro or less purity at 0 - 30% is suitable. 100-250 weight section combination is carried out to the resol mold phenol resin 100 weight section.

[0019] The glass fiber used for this invention is a staple fiber with a die length of 3-8mm for the diameter of 13 micrometers or less. It is because a glass fiber can obtain 100 kgf(s)/mm two or more tensile strength when tensile strength considers as the diameter of 13 micrometers or less highly so that a diameter is thin. Moreover, it is because having used die length as the 3-8mm staple fiber does not have slag of fiber on the occasion of stirring and kneading and homogeneity can be distributed.

[0020] The acid which can hydrate and do diphosphorus pentaoxide is named a phosphoric anhydride generically, and there are a metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, orthophosphoric acid, triphosphoric acid, 4 phosphoric acids, etc.

Orthophosphoric acid or an orthophosphoric acid is used in this invention. If it heats, it will become a pyrophosphoric acid, and if temperature goes up further, it will become a metaphosphoric acid and will contribute to the fireproof improvement in high intensity noncombustible phenol resin foam. The blending ratio of coal is taken as the range of 10 - 50 weight section to the resol mold phenol resin 100 weight section.

[0021] Calcium fluoride dissolves the thing or calcium carbonate naturally produced as a fluorite, and a calcium hydroxide in hydrofluoric acid, and uses what evaporated and obtained the solution. Blending calcium fluoride with the high intensity noncombustible phenol resin foam in this invention uses it as a fusing agent while making the fluidity of a high intensity noncombustible phenol resin foaming constituent increase, and it shows effectiveness to firmness maintenance of the high intensity noncombustible phenol resin foam at the time of heating. 10 - 30 weight section is suitable for the blending ratio of coal to the resol mold phenol resin 100 weight section.

[0022] description besides the main components of high intensity noncombustible phenol resin foam -- in order to aim at improvement, admixture, minerals extenders, etc., such as a dispersant, antibacterial and an antifungal agent, and a stabilizer, are used. Moreover, in order to plan extrusion-molding nature and casting pressing nature, a thickener, for example, a methyl cellulose, a carboxyl methyl cellulose, etc. are added. Moreover, titanium powder, alumina powder, etc. may be added for refractoriness and the improvement in physical properties.

[0023]

[Example] Although the example of this invention is explained in full detail below, this invention is not limited to an example, unless the summary is exceeded.

[0024] Example 1 As the resol mold phenol resin 100 weight section and a foaming agent, in the methylene chloride 5 weight section Compressive strength 700 kgf/cm<sup>2</sup>, relative bulk density 0.3 - 0.5 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 1600 degrees C, The thing 750 weight section in which the ceramic detailed empty capsid which consists of thermal conductivity 0.1 (kcal/mhr degrees C) only by the perfect empty capsid carried out grain refining, Glass powder for the 200 weight sections, the aluminum-hydroxide 200 weight section, and the diameter of 13 micrometers in the glass fiber 25 weight section with a die length of 6mm After stirring and kneading an optimum dose \*\*\*\*\* constituent for a dispersant, a stabilizer, etc. enough respectively, the curing agent of a phosphoric-acid system is stirred and kneaded enough at 20 weight \*\*\*\* food, and is placed to shuttering, 125 degrees C recuperated themselves to the water 80 weight section and other admixture after pressing by 50 kgf/cm<sup>2</sup> as tabular for 70 minutes in the front face of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne., and they were stiffened.

[0025] Example 2 As the resol mold phenol resin 100 weight section and a foaming agent, in the methylene chloride 5 weight section Compressive strength 700 kgf/cm<sup>2</sup>, relative bulk density 0.3 - 0.5 g/cm<sup>3</sup>, the melting point of 1600 degrees C, The thing 750 weight section in which the ceramic detailed empty capsid which consists of thermal conductivity 0.1 (kcal/mhr degrees C) only by the perfect empty capsid carried out grain refining, The glass powder 40 weight section, the aluminum-hydroxide 150 weight section, the phosphoric anhydride 25 weight section, For the calcium fluoride 13 weight section and the diameter of 13 micrometers, in the glass fiber 12.5 weight section with a die length of 6mm After stirring and kneading an optimum dose \*\*\*\*\* constituent for a dispersant, a stabilizer, etc. enough respectively, the curing agent of a phosphoric-acid system is stirred and kneaded enough at 50 weight \*\*\*\* food, and is placed to shuttering, 130 degrees C recuperated themselves to the water 50 weight section and other admixture after pressing by 50 kgf/cm<sup>2</sup> as tabular for 80 minutes in the front face of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne., and it was stiffened.

[0026] Example 1 of a comparison A glass fiber is removed from an example 1, the surfacer of a glass fiber is stuck on the front rear face of the combination constituent which made water 10 weight sections, by 50 kgf/cm<sup>2</sup>, after pressing, it was recuperated for 70 minutes and 125 degrees C was stiffened.

[0027] The result of having performed the \*\*\*\*\* surface heat test in the physical properties and the Ministry of Construction notification No. 1828 about the specimen produced in the example and the example of a comparison is shown in Table 1. The specimen of a surface heat test is 220x220x15 (mm).

[0028]

[Table 1]

試験体	比重	曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	表面加熱試験 による溶融亀裂	吸水率 (%)
実施例 1	0.58	325	なし	2.0
実施例 2	0.57	280	なし	2.4
比較例 1	0.57	120	なし	2.4

[0029]

[Effect of the Invention] As stated above, the high intensity noncombustible phenol resin foam of this invention was able to obtain the smooth nature, the outstanding physical engine performance, and noncombustible ability of the front face which was not obtained by conventional phenol resin foam by using a ceramic detailed empty capsid and glass powder and/or a fusing agent, an aluminum hydroxide, etc. for the filler of phenol resin, and blending a glass fiber with a die length of 3-8mm with this for the diameter of 13 micrometers or less. Moreover, although it became an open cell and absorptivity was high at porosity since conventional phenol resin foam was only own foaming of phenol resin, absorptivity ability was also able to make low the high intensity noncombustible phenol resin foam which becomes this invention.

[0030] The field and field of a ceramic detailed empty capsid carry out point junction with phenol resin. To the opening between ceramic detailed empty capsids further Glass powder and/or a fusing agent, a completely different configuration from what will turn into what has still firmer point junction of the field of a ceramic detailed empty capsid, and a field, and will be depended only on own foaming of phenol resin if it is heated when an aluminum hydroxide, a glass fiber, etc. are filled up -- a front face -- smooth and advanced refractoriness is shown and absorptivity is low -- The high intensity noncombustible phenol resin foam made it dense and physical reinforcement moreover excelled [ foam ] also in adiathermic highly was able to be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-324762

(43)公開日 平成10年(1998)12月8日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 J 9/14

識別記号  
C F B

F I  
C 0 8 J 9/14

C F B

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-167824

(22)出願日 平成9年(1997)5月22日

(71)出願人 392031158

株式会社リボール  
長野県駒ヶ根市赤穂14番地1823

(72)発明者 皆川 光雄

長野県駒ヶ根市赤穂14番地1823 株式会社  
リボール内

(72)発明者 皆川 治

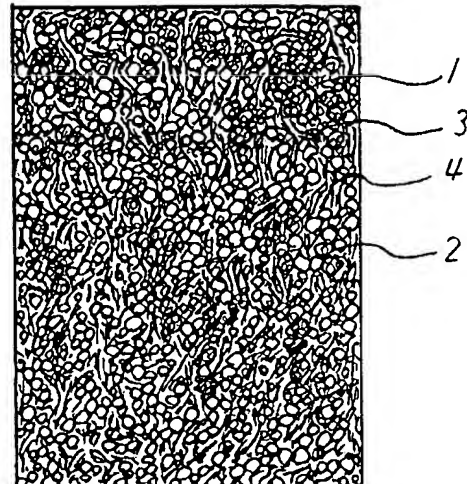
長野県駒ヶ根市赤穂14番地1823 株式会社  
リボール内

(54)【発明の名称】 高強度不燃性フェノール樹脂発泡体

(57)【要約】

【目的】表面平滑にして高度の耐火性を有し吸水性が低く密実で物理的強度の高い高強度不燃性フェノール樹脂発泡体を提供することである。

【構成】レゾール型フェノール樹脂100重量部、発泡剤3～10重量部、硬化剤10～50重量部に圧縮強度600kgf/cm<sup>2</sup>以上で嵩比重0.3～0.5g/cm<sup>3</sup>、融点1500℃以上のセラミック微細中空拉子400～900重量部及びガラス粉末及び／又は融剤100～250重量部、水酸化アルミニウム100～250重量部、直径13μm以下で長さ3～8mmのガラス繊維を5～30重量部に水若干量を加え成形硬化させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 レゾール型フェノール樹脂100重量部に対して、発泡剤3~10重量部、硬化剤10~50重量部に圧縮強度 $600\text{ kgf/cm}^2$ 以上で嵩比重 $0.3\sim0.5\text{ g/cm}^3$ 、融点 $1500^\circ\text{C}$ 以上のセラミック微細中空粒子400~900重量部、ガラス粉末及び/又は融剤100~250重量部、水酸化アルミニウム100~250重量部、直径 $13\mu\text{m}$ 以下で長さ3~8mmのガラス繊維5~30重量部に水を加え成形硬化させることを特徴とする高強度不燃性フェノール樹脂発泡体。

【請求項 2】 請求項1記載の配合にさらに無水リン酸10~50重量部、弗化カルシウム10~30重量部添加したことを特徴とする請求項1記載の高強度不燃性フェノール樹脂発泡体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高強度で軽量で且つ断熱性に優れた高強度不燃性フェノール樹脂発泡体にして、建造物の壁材、屋根材、床材、耐火保管庫等に使用することができ

## 【0002】

【従来の技術】従来不燃性建築用板材には、無機系あるいは金属系の材料を使用したもののみであり、断熱性は低く加工性も悪くしかも重量が重いためハンドリングに支障をきたしていた。不燃性のフェノール樹脂発泡体も開発されてきたがいずれもフェノール樹脂発泡体の難燃性を向上させるため水酸化アルミニウムに珪酸カルシウムあるいは炭酸カルシウム等の無機材を充填材として添加し、ガラス繊維などの無機繊維を補強材として加えたり、サーフェイサーを使用して面材のみの補強を図り強度増強を図っていたのである。従来のフェノール樹脂発泡体は、発泡剤を入れて樹脂を発泡させるためガラス繊維を混入した際に繊維がからんでしまい均一に分散することが困難で充分な強度を得ることができなかった。サーフェイサーを使用した場合は面材の表面又は表裏面に貼着するため、表裏面の衝撃強度は向上するが板材としての強度は充分上らなかったものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の不燃性フェノール樹脂発泡体は表面が多孔質であるため吸水性が高く接着剤を塗布して面材を接着することがはなはだ困難であった。フェノール樹脂発泡体はフェノール樹脂の発泡によって多孔質となり、多数の気泡を内部に含有せしめるため物理的強度が低下した。このためガラス繊維等を混入して強度の増加を図っているのである。本発明は、表面平滑で高度の耐火性を有し吸水性の低い密実にして軽量で且つ物理的強度に優れた高強度不燃性フェノール樹脂発泡体を提供することを課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の高強度不燃性フェノール樹脂発泡体は、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対して、発泡剤3~10重量部、硬化剤10~50重量部に圧縮強度 $600\text{ kgf/cm}^2$ 以上で嵩比重 $0.3\sim0.5\text{ g/cm}^3$ 、融点 $1500^\circ\text{C}$ 以上のセラミック微細中空粒子100~800重量部、ガラス粉末及び/又は融剤100~250重量部、水酸化アルミニウム100~250重量部、直径 $13\mu\text{m}$ 以下で長さが3~8mmのガラス繊維5~30重量部及び水を若干量加え、成形硬化させた高強度不燃性フェノール樹脂発泡体である。さらに不燃性能及び加熱時の保形性能を高めるため上記配合に無水リン酸10~50重量部、弗化カルシウム5~30重量部添加し成形硬化させた高強度不燃性フェノール樹脂発泡体とする。

## 【0005】

【作用】高強度不燃性フェノール樹脂発泡体は、強度の高いセラミック微細中空同士が接合し、この部分がフェノール樹脂で固着されているためきわめて軽量で、その比重は $0.4\sim0.6\text{ g/cm}^3$ となる。又成形時に $10\sim500\text{ kgf/cm}^2$ で押出又は加圧するため緻密になり強度も高く圧縮強度は $100\text{ kgf/cm}^2$ 以上となる。

【0006】強度の高いセラミック微細中空粒子は、高強度不燃性フェノール樹脂発泡体中に完全に中空体の形で存在することができるため、セラミック微細中空粒子間が点接合により固着することによって点接合以外に無数の毛細管状の空気流通孔が存在することを見出したのである。

【0007】この無数の網の目状に張りめぐらされた毛細管状の空気流通孔によって僅か $1\text{ kgf/cm}^2$ 程度の低い空気圧でも空気は表面から流れる。すなわち表面からの空気は裏面のみならず四周に迄流れる。特に高熱空気の場合は表面から大部分が上方及び左右方向に流れ高強度不燃性フェノール樹脂発泡体の全面から放散するため裏面温度は上昇しない。このため本発明になる高強度不燃性フェノール樹脂発泡体に火炎がかかっても火炎による高熱の空気は、高強度不燃性フェノール樹脂発泡体全体に均等に流れる。従って裏面温度の上昇は少なく全体が放熱板として作用するのである。

【0008】本発明のレゾール型フェノール樹脂発泡体に使用されるフェノール樹脂はフェノール、クレゾール、キシレノール、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノール、レゾルシン等のフェノール類及びその変性物とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフルール、アセトアルデヒド等のアルデヒド類を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、ヘキサメチレンテトラミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアルカリ性触媒で反応させて製造するレゾール型のものである。

【0009】本発明の高強度不燃性フェノール樹脂発泡



体の製造に使用する発泡剤は、例えばメチレンクロライド、炭酸塩、ペンタン、ヘキサン、イソプロピルエーテル、塩化メチレン等でレゾール型フェノール樹脂100重量部に対して3〜10重量部添加する。又レゾール型フェノール樹脂発泡体に使用される硬化剤として硫酸、リン酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、ナフトールスルホン酸、フェノールスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

【0010】本発明に使用したセラミック微細中空粒子は、従来の微細中空発泡体に比較して特に圧縮強度が高いものであり高強度不燃性フェノール樹脂発泡体製造過程で生ずる高い応力、剪断力に対して耐え得ることができるものである。さらに加圧成形することによって軽量であるにもかかわらず緻密な高強度不燃性フェノール樹脂発泡体とすることができるのである。

【0011】セラミック微細中空粒子あるいは微細中空発泡体の圧縮強度とは耐水圧強度と同意語であり、圧縮強度の測定は、微細中空発泡体を水中で加圧し水に加えられた圧力が微細中空発泡体に伝わり微細中空発泡体が破壊する圧力を圧縮強度とするのである。

【0012】優れた性能を示すことのできる高強度不燃性フェノール樹脂発泡体は、攪拌・混練工程が充分でなければならず、均一な製品で品質の良い高強度不燃性フェノール樹脂発泡体には特に重要である。本発明におけるが如き組成物に対して充分な攪拌・混練を行なう場合セラミック微細中空粒子に加わる応力及び剪断力は、約400kgf/cm<sup>2</sup>前後になる。従来の微細中空発泡体には、このような高圧に耐え得るものが無かったので、かかる高強度不燃性フェノール樹脂発泡体として使用し十分な性能が得られるものは皆無であった。即ち大部分が破壊してしまうからである。

【0013】次にセラミック微細中空粒子を高強度不燃性フェノール樹脂発泡体を使用する場合重要なことは熱伝導率である。微細中空発泡体はその粒径によるが一般に0.1(kcal/mhr℃)前後であり、充填した微細中空発泡体の半分が破壊されたものである場合熱伝導率は大体0.2(kcal/mhr℃)に低下する。破壊されない完全な微細中空発泡体を使用した場合にのみ優れた効果が得られるのである。本発明に使用するセラミック微細中空粒子は従来の微細中空発泡体であるシラスバルーン、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンなどに比較して格段に圧縮強度が高いものであり、高強度不燃性フェノール樹脂発泡体のセラミック微細中空粒子は100%完全な球状である。従来の微細中空発泡体の圧縮強度は80〜300kgf/cm<sup>2</sup>である。

【0014】本発明に使用するセラミック微細中空粒子の融点は1500℃以上である。セラミック微細中空粒子はその材質に起因するのは当然であるが一般的に融点の高いもの程圧縮強度も高くなる。圧縮強度を600k

gf/cm<sup>2</sup>以上とするならばその融点は1500℃以上になるのである。

【0015】以上により本発明において使用するセラミック微細中空粒子はシリカ50〜60%、アルミナ40〜45%、その他1.5〜2.5%からなるセラミック組成物を発泡生成せしめたもので、その物性は圧縮強度700kgf/cm<sup>2</sup>、融点1600℃、嵩比重0.3〜0.5g/cm<sup>3</sup>、熱伝導率0.1(kcal/mhr℃)で完全な中空粒子のみで構成されている。セラミック微細中空粒子の粒径は、5〜350μmの範囲のものを使用し、細目5〜75μm、中目75〜150μm、荒目150〜350μmとして粒度調整は細目20重量部、中目20重量部、荒目30重量部を混合して使用する。嵩比重は粒度の細かいものは重く、荒いものは軽くなる。このため嵩比重の範囲は0.3〜0.5g/cm<sup>3</sup>であるが、粒度調整したものは0.36g/cm<sup>3</sup>前後である。

【0016】レゾール型フェノール樹脂100重量部に対して、発泡剤3〜10重量部、硬化剤は10〜50重量部であり、これに加えるセラミック微細中空粒子は400〜900重量部とする。400重量部以下では高強度不燃性フェノール樹脂発泡体としての耐火性、断熱性が充分発現できず、900重量部以上では強度の低下が大きくなるからである。高強度不燃性フェノール樹脂発泡体の所要物理的強度、比重等によってセラミック微細中空粒子の量を加減することができる。

【0017】本発明に使用するガラス粉末は、酸化物ガラス中の硅酸塩ガラスでNa<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系のソーダ石灰ガラスを粉末にしたものが最適である。このガラス粉末に、融剤としては例えば長石、長灰石、炭酸マグネシウム、リン酸石灰、酸化鉛、硼酸、炭酸ソーダ、硝酸ソーダ、酸化亜鉛などいずれか1種又は2種以上を添加する。又ガラス粉末のみ又は融剤のみ単独で使用添加してもよい。ガラス粉末及び融剤の粒径は5〜100μmの範囲が好適で、高強度不燃性フェノール樹脂発泡体加熱された場合の耐火性を向上させる結合材として効果を発揮する。ガラス粉末及び又は融剤の添加量はレゾール型フェノール樹脂100重量部に対して100〜250重量部である。100重量部以下では耐火性を示す結合材としての効果が発揮できず、250重量部以上では強度低下を示すからである。

【0018】水酸化アルミニウムは加熱されることによって容易に水を失って酸化アルミニウムとなるので、高強度不燃性フェノール樹脂発泡体の不燃性、耐火性を向上させるために有効なものである。水分率が0〜30%で粒度が100μ以下純度99%のものが好適である。レゾール型フェノール樹脂100重量部に対して100〜250重量部配合する。

【0019】本発明に使用するガラス繊維は直径13μm以下で長さ3〜8mmの短繊維である。ガラス繊維は



5

直径が細い程抗張力が高く直径 $13\mu\text{m}$ 以下とすることによって $100\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上の抗張力を得ることができるからである。又長さを $3\sim 8\text{mm}$ の短繊維としたのは、攪拌・混練に際して繊維のからみがなく均一に分散させることができるからである。

【0020】無水リン酸とは五酸化二リンが水和してできる酸を総称したものであり、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸などがある。本発明ではオルトリン酸又は正リン酸を使用する。加熱するとピロリン酸となり更に温度が上がるとメタリン酸となつて高強度不燃性フェノール樹脂発泡体の耐火性向上に寄与する。配合割合はレゾール型フェノール樹脂100重量部に対して10～50重量部の範囲とする。

【0021】弗化カルシウムは天然にホタル石として産出するもの又は炭酸カルシウムや水酸化カルシウムを弗化水素酸に溶解し溶液を蒸発して得たものを使用する。本発明における高強度不燃性フェノール樹脂発泡体に弗化カルシウムを配合するのは高強度不燃性フェノール樹脂発泡組成物の流動性を増加させると共に融剤として使用し、加熱時における高強度不燃性フェノール樹脂発泡体の保形性維持に効果を示すものである。配合割合はレゾール型フェノール樹脂100重量部に対して10～30重量部が好適である。

【0022】高強度不燃性フェノール樹脂発泡体の主要構成材料の他、性状向上を図るため分散剤、抗菌・抗かび剤、安定剤等の混和剤や無機質体質顔料などを用いる。又押出成形性、注型加圧成形性を図るため増粘剤例えばメチルセルローズ、カルボキシルメチルセルローズ等を添加する。又チタン粉末、アルミナ粉末等を耐火性及び物性向上のため添加してもよい。

【0023】

【実施例】以下本発明の実施例について詳述するが本発明はその要旨を越えない限り実施例に限定されるものではない。

【0024】実施例1 レゾール型フェノール樹脂100重量部、発泡剤として塩化メチレン5重量部に圧縮強\*

6

\*度 $700\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、嵩比重 $0.3\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、融点 $1600^\circ\text{C}$ 、熱伝導率 $0.1(\text{kcal}/\text{mhr}^\circ\text{C})$ で完全中空粒子のみで構成されているセラミック微細中空粒子の粒度調整したもの750重量部、ガラス粉末を200重量部、水酸化アルミニウム200重量部に、水80重量部、その他混和剤に分散剤、安定剤等を各々適量加えた組成物を充分攪拌・混練した後リン酸系の硬化剤を20重量部加えさらに充分攪拌・混練し型枠に打設して板状としその表面を $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ で加圧成形後 $125^\circ\text{C}$ 70分養生して硬化させた。

【0025】実施例2 レゾール型フェノール樹脂100重量部、発泡剤として塩化メチレン5重量部に圧縮強度 $700\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、嵩比重 $0.3\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、融点 $1600^\circ\text{C}$ 、熱伝導率 $0.1(\text{kcal}/\text{mhr}^\circ\text{C})$ で完全中空粒子のみで構成されているセラミック微細中空粒子の粒度調整したもの750重量部、ガラス粉末40重量部、水酸化アルミニウム150重量部、無水リン酸25重量部、弗化カルシウム13重量部、直径 $13\mu\text{m}$ で長さ $6\text{mm}$ のガラス繊維12.5重量部に、水50重量部その他混和剤に分散剤、安定剤等を各々適量加えた組成物を充分攪拌・混練した後リン酸系の硬化剤を50重量部加えさらに充分攪拌・混練し型枠に打設して板状としその表面を $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ で加圧成形後 $130^\circ\text{C}$ 80分養生して硬化させた。

【0026】比較例1 実施例1からガラス繊維を取り除き、水を10重量部とした配合組成物の表裏面にガラス繊維のサーフェイサーを貼着して $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ で加圧成形後 $125^\circ\text{C}$ 70分養生して硬化させた。

【0027】実施例及び比較例で作製した試験体についてその物性及び建設省告示第1828号に基づく表面加熱試験を行なった結果を表1に示す。表面加熱試験の試験体は $220\times 220\times 15(\text{mm})$ である。

【0028】

【表1】

試験体	比重	曲げ強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	表面加熱試験 による溶融亀裂	吸水率 (%)
実施例1	0.58	325	なし	2.0
実施例2	0.57	280	なし	2.4
比較例1	0.57	120	なし	2.4

【0029】

【発明の効果】以上述べた如く本発明の高強度不燃性フェノール樹脂発泡体は、フェノール樹脂の充填材にセラミック微細中空粒子及びガラス粉末及び／又は融剤、水酸化アルミニウム等を使用し、これに直径 $13\mu\text{m}$ 以下で長さ $3\sim 8\text{mm}$ のガラス繊維を配合することによって、従来のフェノール樹脂発泡体では得られなかった表面の平滑性、優れた物理的性能及び不燃性能を得ること※50

※ができた。また従来のフェノール樹脂発泡体はフェノール樹脂自身の発泡のみであるため連続気泡となり多孔質で吸水性が高かったが、本発明になる高強度不燃性フェノール樹脂発泡体は、吸水性能も低くすることができた。

【0030】セラミック微細中空粒子の面と面がフェノール樹脂によって点接合しさらにセラミック微細中空粒子間の空隙にガラス粉末及び／又は融剤、水酸化アルミ

ニウム、ガラス繊維等が充填することにより加熱されると一層セラミック微細中空粒子の面と面の点接合が強固なものとなりフェノール樹脂自身の発泡のみによるものとは全く異なった構成によって表面平滑で高度な耐火性を示し吸水性の低い、密実にして物理的強度が高くしかも断熱性にも優れた高強度不燃性フェノール樹脂発泡体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】高強度不燃性フェノール樹脂発泡体断面拡大図

【符号の説明】

1. セラミック微細中空粒子
2. フェノール樹脂
3. ガラス粉末又は水酸化アルミニウム等
4. ガラス繊維

【図1】

